

RESUME

La production industrielle des oléfines légères, dont l'éthylène qui est l'une des principales matières premières pétrochimiques, est actuellement assurée par le vapocraquage. Ce procédé, utilisant principalement le naphta comme matière première, est fortement endothermique et fonctionnant dans des conditions très sévères, il est très coûteux aussi bien énergiquement que financièrement, de plus c'est un procédé qui reste très polluant. La déshydrogénation oxydante des alcanes légers, comme alternative pour la production d'oléfines, est un procédé en voie de développement, il présente de nombreux avantages aussi bien sur le plan économique qu'écologique. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'intérêt de la présente étude qui a pour but l'élaboration et la caractérisation d'un catalyseur efficace pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène. Dans ce présent travail, une série de catalyseurs $Ni_{1-x}Co_xMoO$ ($x=0 ; 0,5 ; 1$) massiques et supportés sur Al_2O_3 ou la SiO_2 ont été préparées, caractérisées et testées dans l'ODH de l'éthane en utilisant l'air comme agent oxydant. Le système hors molybdate $NiAl_2O_4$ apparu lors de la préparation de la formulation supportée $NiMoO_4/Al_2O_3$ a fait également l'objet de la présente étude.

1. Les catalyseurs massiques ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation et les catalyseurs supportés par une méthode mixte coprécipitation/imprégnation utilisant l'ammoniaque comme agent précipitant. Les échantillons obtenus ont été analysés par de nombreuses techniques physico-chimiques d'analyses : ATG-TD-SM, DRX à haute température (DRX-HT), DRX, SLR, mesure de la surface spécifique par BET, MEB-EDX, SAA, XPS et H_2 -TPR.
2. L'ATG-TD-SM et la DRX-HT, effectuées dans le domaine de températures 25-1000°C, nous a permis de suivre la décomposition des précurseurs en fonction de la température et de déterminer leur température de calcination. La DRX-HT a permis de mettre en évidence la formation des formulations visées au départ, d'évaluer la stabilité thermique et de fixer la température de calcination des précurseurs.
3. La DRX et la spectroscopie Laser Raman (SLR), effectuées après calcination des précurseurs, confirment la présence des phases désirées (molybdates et spinelle) pour l'ensemble des systèmes élaborés.
4. La thermoréduction programmée (TRP) montre clairement que l'incorporation de Co dans la structure molybdate $NiMoO_4$ (coexistence de Ni et Co dans la même structure $Ni_{1-x}Co_xMoO$ avec $x = 0,5$) modifie le comportement redox du matériau avec un déplacement très significatif des pics de consommation de H_2 vers les hautes températures. Le même comportement est observé pour les formulations supportées avec cependant un léger déplacement des pics de réduction des catalyseurs supportés vers les basses températures. Les résultats de la réductibilité de la phase spinelle ont montré que la réduction a lieu en plusieurs étapes dues à l'existence de plusieurs formes de Ni attribuées à la présence des deux phases NiO et $NiAl_2O_4$.
5. La composition élémentaire des catalyseurs, vérifiée par l'analyse chimique (SAA), montre des rapports atomiques très proches des valeurs nominales. Ceci témoigne des bonnes conditions de préparation des catalyseurs.
6. Les propriétés de surface ont été évaluées par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Les résultats montrent que la composition de surface dépend de la nature du métal. Pour l'échantillon $NiMoO_4$, le rapport atomique expérimental (Ni/Mo = 1,1) est supérieur à la valeur stœchiométrique signifiant un léger enrichissement de la surface par des espèces Ni. Par contre pour les deux échantillons $Ni_{0,5}Co_{0,5}MoO_4$ (Ni+Co)/Mo = 0,9) and $CoMoO_4$ (Co/Mo = 0,7) un rapport atomique inférieur à la valeur théorique est observé indiquant un excès de Mo à la surface. Pour le catalyseur spinelle, elle met en évidence un enrichissement de la surface en d'aluminium (rapport atomique $Al/Ni_{XPS} = 5,8$ contre $Al/Ni = 2_{théorique}$).
7. Le comportement catalytique des solides a été examiné dans ODH de l'éthane en fonction des conditions de la réaction (température de réaction et composition du mélange réactionnel : rapport C_2H_6/O_2). L'éthylène (produit principal) et CO_x sont les seuls produits de la réaction. La conversion de l'éthane peut atteindre 54% et la sélectivité en éthylène peut dépasser 89%. L'ordre d'activité (En terme de conversion) observé pour les catalyseurs est $NiAl_2O_4 > NiMoO_4/Al_2O_3 > NiMoO_4/SiO_2 > NiMoO_4 > CoMoO_4 > Ni_{0,5}Co_{0,5}MoO_4$. L'introduction d'un second métal dans la structure molybdate de base $MMoO_4$ provoque une diminution de l'activité mais améliore considérablement la sélectivité. La coexistence de Ni et Co dans la même structure peut engendrer de fortes interactions entre les deux métaux qui se traduit par un affaiblissement des sites actifs et une chute de l'activité. Dans nos conditions expérimentales, les meilleurs résultats sont observés sur le catalyseur $NiAl_2O_4$ possédant la plus grande surface BET et la meilleure réductibilité (la plus basse température de réduction).